第30卷 第4期 材料研究学报 Vol. 30 No. 4
2016年4月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH April 2016

热浸镀Galfan表面镧盐转化膜的生长和耐腐蚀性能的研究*

吴晓晓 孔 纲 孙子文 车淳山

(华南理工大学材料科学与工程学院 广州 510640)

摘 要 在热浸镀Galfan镀层表面制备了镧盐转化膜, 采用扫描电镜及能谱分析(SEM/EDS)、X射线光电子能谱分析(XPS)、原子力扫描探针显微分析(AFM)研究镧盐转化膜的表面形貌、化学成分和结构。通过中性盐雾试验、电化学极化分析和电化学阻抗研究膜层的耐腐蚀性能, 确定最佳成膜时间。结果表明: 镧盐转化膜成膜不均匀, 优先在晶界或相界等活性区域; 随着处理时间的延长, 膜层的厚度增加; 膜层上存在裂纹, 且裂纹随着处理时间的延长而变宽, 处理时间超过30 min时, 膜层脱落, 耐腐蚀性能降低; 镧盐转化膜由La的氧化物/氢氧化物以及少量的Al和Zn的氧化物/氢氧化物组成。与未经处理的热浸镀Galfan镀层相比, 镧盐转化膜显著减低基体的腐蚀速率, 明显提高其耐腐蚀性能。

关键词 材料失效与保护, 热浸镀Galfan, 转化膜, 镧盐, 生长机理, 耐腐蚀性能

分类号 TB304, TG174.4 文章编号 1005-3093(2016)04-0269-08

Preparation and Corrosion Performance of Lanthanum Nitrate Conversion Coating on Hot-dip Galfan Steel

WU Xiaoxiao KONG Gang SUN Ziwen CHE Chunshan**

(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

*Supported by the International Lead and Zinc Study Group No.ILZRO/IZA//CN201212, and the Fundamental Reasearch Funds for the Central Universities No.2012ZM0011, and the Guangdong Provincial Research Project of the Ministry of Education No.2012B091100312.

Manuscript received July 7, 2015; in revised form September 4, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (020)85511540, E-mail: wyccs1975@163.com

ABSTRACT Lanthanum nitrate conversion coating was prepared on a hot-dip Galfan steel by dipping in a passivation solution of $La(NO_3)_3$. The surface morphology, chemical composition and structure of the coating were characterized by scanning electron microscopy (SEM) with X-ray energy dispersive spectrometer (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and atomic force microscope (AFM). The corrosion resistance of the conversion film coated steel was assessed by neutral salt spray tests (NSS), electrochemical polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that the conversion coating was not uniform, which had grown preferentially on grain- and phase-boundaries as well as other active sites. The thickness of the coating increased, while cracks in the coating expanded gradually with the increasing dipping-time. The coating spall off after dipping for more than 30 min, and therewith the protective performance of the coating degraded. In comparison with the blank Galfan steel, the corrosion rate of the conversion film coated Galfan steel lowered down significantly.

KEY WORDS materials failure and protection, hot-dip Galfan, conversion coating, lanthanum salt, growth process, corrosion resistance

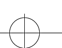
热浸镀是钢铁防大气腐蚀最经济有效的方法之一, 常规热浸镀锌镀层在潮湿环境中易腐蚀产生白锈, 从而影响钢件外观质量。随着热浸镀产品应用的多元化, 对其耐腐蚀性能提出了更高的要求, 其中锌-铝合金镀层成为研究热点[1, 2]。国际铅锌研究组织(ILZRO)研究并开发了Galfan (Zn-5% Al-0.1% RE) 镀层[3], 试验证明, Galfan镀层在大气环境中的耐腐蚀性能是常规镀锌层的2−3倍[4]。目前Galfan

* 国际铅锌研究组织项目ILZRO/IZA/CN201212，中央高校基本科研业务费项目2012ZM0011，广东省教育部产学研结合项目2012B091100312资助。

2015年7月7日收到初稿; 2015年9月4日收到修改稿。

本文联系人:车淳山

DOI: 10.11901/1005.3093.2015.435



镀层的耐腐蚀机理为, 在Galfan镀层表面形成一层致密的Al_2O_3保护膜[5], 成为阻止腐蚀的屏障; Galfan镀层的外层是富Zn相和富Al相交替的共晶组织, 富Zn相作为阳极先发生腐蚀, 生成的腐蚀产物填充表面, 即镀层表面转为富Al相与Zn的腐蚀产物的复合物, 从而阻止腐蚀的进一步延伸[6]; Galfan镀层的内层和镀层晶间中充满了非晶态Al合金物质[7], 减缓了镀层间晶腐蚀速度并提高了整个镀层的抗腐蚀能力。

为提高镀层的耐腐蚀性能, 通常在金属表面做铬酸盐钝化处理。但是六价Cr有剧毒, 给环境和人体带来严重的危害, 因而受到严格的限制。近年来, 国内外学者致力于无铬钝化技术的研究, 可以分为无机物钝化[8-11]、有机物钝化[12, 13]及其复合物钝化[14, 15]。其中稀土钝化因其无毒无污染、耐蚀性能好等优点成为研究的热点[16, 17]。Olivier等[18]研究发现稀土盐(La、Ce和Y)对锌合金均有明显的缓蚀作用。Conde等[19]将铝合金浸入稀土钝化液中获得的转化膜降低基体的腐蚀速率, 提高其耐腐蚀性能。顾宝珊等[20]在铝合金表面制备了稀土转化膜, 结果表明, 膜层由稀土氧化物/氢氧化物及铝的氧化物混合组成。研究还发现稀土转化膜产生点蚀后还具有一定的修复能力。然而稀土转化膜的质量和耐腐蚀性能与铬酸盐钝化膜还存在一定的差距。

目前国内外对Galfan镀层表面稀土转化膜的研究甚少。本文选用$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$为主盐, 在Galfan镀层表面制备镧盐转化膜, 通过采用SEM/EDS、AFM和XPS研究膜层的表面形貌、化学成分和结构, 进而分析膜层的生长过程。采用中性盐雾实验(NSS)、电化学极化曲线和电化学阻抗谱(EIS)来评价膜层的耐腐蚀性能。

1 实验方法

实验基体材料选用尺寸为50 mm×40 mm×0.8 mm的Q235冷轧钢板, 前处理条件为: 15% NaOH热碱浴除油→热水冲洗→15% HCl酸洗除锈→冷水冲洗→助镀剂助镀→烘干。将前处理后的试样置于盛有熔融Galfan (Zn-5% Al-0.1% RE, 质量分数)的SG2-7.5-10石墨坩埚中热浸镀, 镀锌温度为(410±5)℃, 浸渍时间约为1 min, 之后缓慢提出锌液面, 立即水冷, 获得所需试样。采用STH-1型测厚仪测得镀层厚度为12 μm左右。本文采用镧盐转化膜工艺为: $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 20 g/L、H_2O_2 10 ml/L、NaF 0.1 g/L, 处理温度70℃, 处理时间10 s~60 min, 在室温条件下自然干燥。

采用LEO1530VP型扫描电子显微镜(SEM)以及Inca300型能谱仪(EDS)分别观察分析膜层的微观形貌和化学成分。采用ESCALAB250型光电子能谱仪(XPS)分析膜层的元素组成和元素价态。采用SPM3800N型原子力扫描探针显微镜(AFM)观察膜层的表面形貌和结构。通过YWX/Q-150型号盐雾箱的中性盐雾试验(NSS)来评价膜层的耐腐蚀性能, 测试溶液为质量分数为5%NaCl的水溶液, 喷雾8 h、停16 h为一个周期, 记录试样表面的腐蚀面积随喷雾周期的变化。电化学测试在CHI604B电化学工作站上进行, 采用三电极体系, 工作电极为待测试样(用石蜡封闭后露出10 mm×10 mm膜层表面), 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 测试溶液采用未除气的5%NaCl溶液, 室温条件。极化曲线测量的扫描速率为1 mV/s, EIS测试频率范围为10 mHz~ 100.00 kHz, 测量信号的幅值为10 mV。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌和组成成分

图1为热浸镀Galfan试样经镧盐钝化液处理10 s~60 min的表面形貌的SEM图。由图1可见, 当处理时间为10 s时, 试样表面形貌与Galfan镀层表面形貌相似, 可明显看到不同晶粒及层片状共晶组织。当处理时间延长到1 min时, 晶界及某些相界附近产生了膜层的局部堆积和突起, 这是因为晶界及相界等处活性较高, 镧盐转化膜的成膜速率较快。随着处理时间延至10 min时, 膜层堆积不断变大、变连贯, 然后布满整个表面, 膜层逐渐增厚, 同时出现微小细裂纹。当处理时间为30 min时, 膜层进一步增厚, 膜层中的裂纹变多、变宽, 同时在局部区域开始出现上翘现象, 这是因为膜层增厚内应力增大。当处理时间延至60 min时, 膜层脱落, 变得不连续, 此时试样表面分成两层, 剥落处可看到与基体形貌完全不同的新生膜层。

表1为图1中各微区的EDS分析结果, 由于EDS分析中采集的区域深度较大, 分析结果中会包含很多基体的信息, 膜层越薄, 基体信息越强。因此EDS结果并不能完全反应表面膜层的成分, 但是能够在一定程度上反映膜层中各元素含量的变化。从表1看出, 镧盐转化膜主要由Zn、Al、O和La元素组成。总体上来看, 随着处理时间的增长, 膜层中Zn含量减少, Al含量先增加后减少, La含量对应增加, 这表明随着处理时间的延长, 膜层的厚度增加。从表1还可以看出, 膜层的堆积处La和O含量相对于平坦处较高, Zn和Al含量较少, 这说明成膜过程中

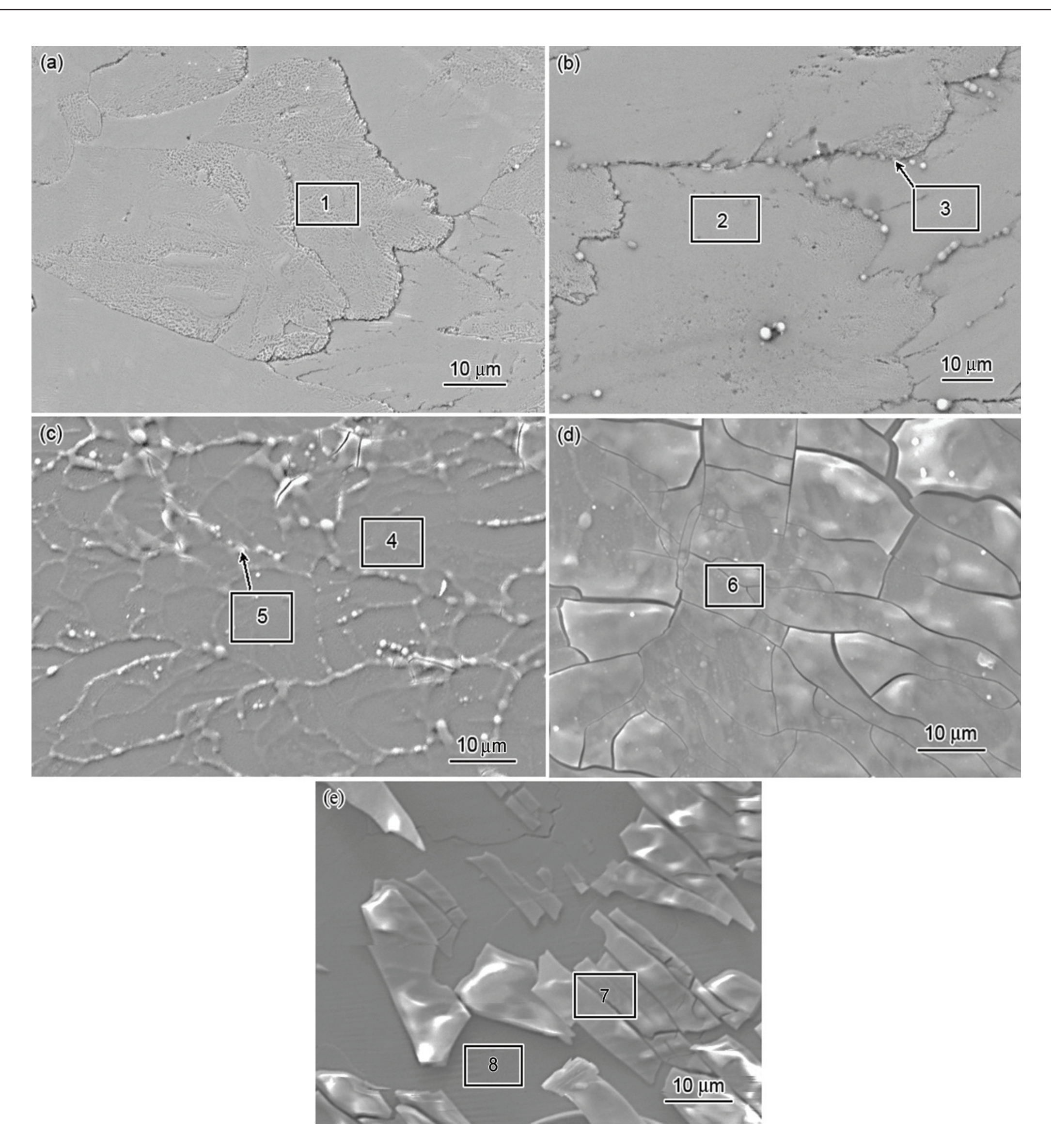


图1 不同处理时间镧盐转化膜的SEM像

Fig.1 SEM images of Galfan coating treated in lanthanum salt bath for (a) 10 s; (b) 1 min; (c) 10 min; (d) 30 min; (e) 60 min

表1 图1中各微区的EDS分析结果

Table 1 EDS analysis results for the different micro squares in Fig.1 (%, atomic fraction)

Analytical area	Treatment time	Zn	Al	O	La
1	10 s	88.12	11.88	-	-
2	1 min	72.01	13.82	13.71	0.46
3	1 min	49.58	12.05	36.22	2.15
4	10 min	49.52	7.71	39.34	3.43
5	10 min	16.04	2.54	68.91	12.50
6	30 min	34.07	1.57	54.07	10.29
7	60 min	8.96	1.07	72.92	17.05
8	60 min	89.05	10.95	-	-

堆积处的膜层比平坦处的膜层厚, 成膜不均匀。处理时间为60 min试样的剥落处没有检测到La和Al元素, 这是因为新生膜层极薄, 基体信息太强。考虑到EDS检测不到H元素, 可以认为膜层由La的氧化物/氢氧化物、以及少量的Al和Zn的氧化物/氢氧化物组成。

2.2 XPS分析

图2和图3分别为经镧盐钝化液处理时间为1 min试样表面的XPS全谱图和Zn2p, La3d, Al2p, O1s的高分辨谱图。从图2看出, 镧盐转化膜表面含有Zn、La、Al和O等元素, 考虑到XPS检测不到H元素, 推测镧盐转化膜表面由Al的氧化物/氢氧化物, La的氧化物/氢氧化物以及Zn的氧化物/氢氧化物组成。图3a为Zn2p的高分辨率谱图, 结合能为1021.50 eV和1044.26 eV的峰分别对应于$Zn2p_{3/2}$和$Zn2p_{1/2}$, 这说明Zn是以Zn^{2+}的形式存在, 其中结合能为1021.50 eV对应于ZnO的$Zn2p_{3/2}$[21]。图3b为La3d的高分辨谱图, 出现了4个峰, 是两组成对出现的自旋-轨道分裂峰, 结合能分别为833.89 eV, 837.45 eV, 850.59 eV和854.47 eV, 前两个峰对应$La3d_{2/5}$, 后两个峰对应$La3d_{3/2}$, 且837.45eV和854.47eV的峰位是La^{3+}的卫星峰, 这说明膜层中含有La^{3+}[22], 833.89 eV和850.59 eV两个峰之间的自旋轨道分裂值约为16.80 eV, 说明膜层中存在La_2O_3[23]。图3c为Al2p的高分辨谱图, 峰值的结合能为74.60 eV与Al_2O_3的Al2p一致。图3d中O1s的谱图经分峰拟合后得到2个峰, 结合能分别为531.19 eV和532.40 eV。由标准谱图可知, 其中531.19 eV对应Al_2O_3, $Al(OH)_3$, ZnO和$La(OH)_3$[24], 532.40 eV对应La_2O_3和$Zn(OH)_2$。因此推测: 镧盐转化膜由La_2O_3、$La(OH)_3$、Al_2O_3、$Al(OH)_3$、ZnO和$Zn(OH)_2$组成。

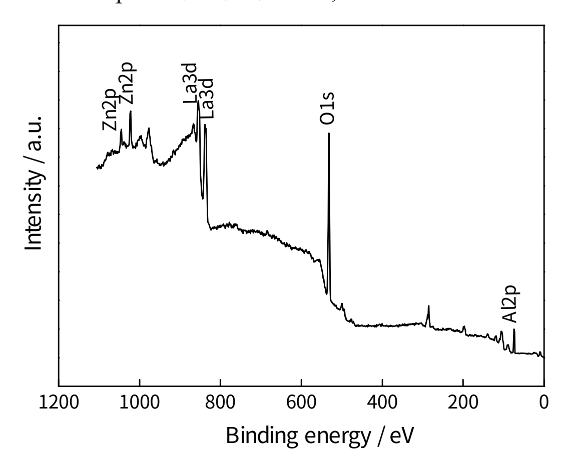
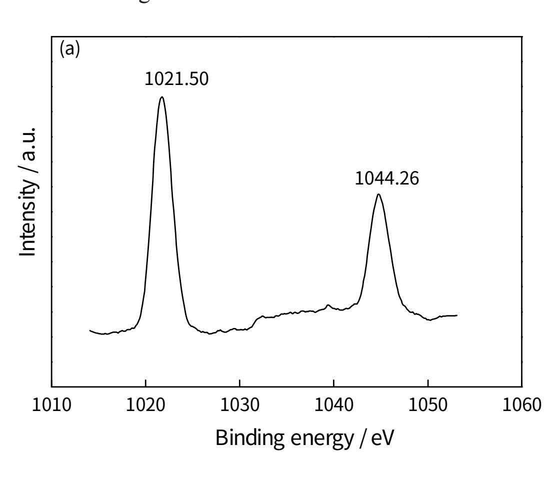
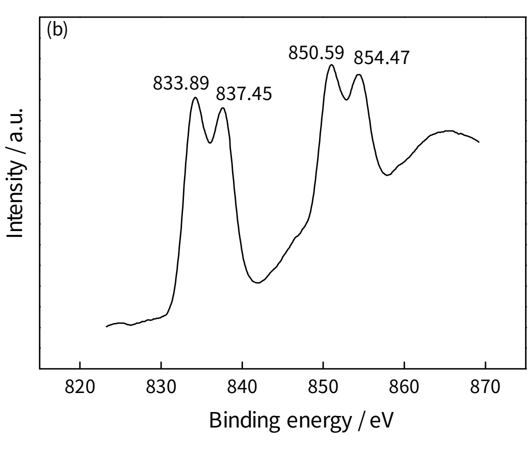
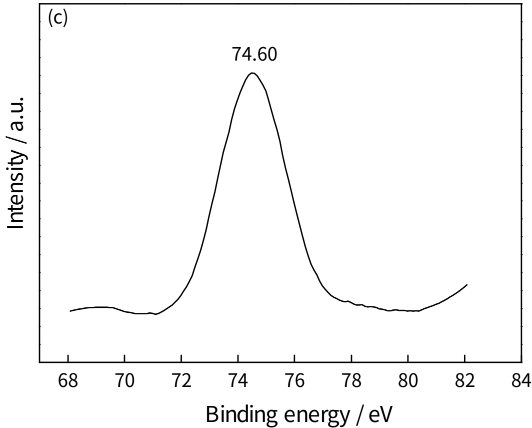


图2 处理时间为1 min得到的镧盐转化膜的XPS全谱图
Fig.2 XPS surface analysis of conversion film formed on Galfan coating with 1 min treatment

图4为处理时间为1 min试样距表面不同深度位置的成分分析。从图4可知, 膜层表面Al、La和O含量较高, Al含量沿着深度的方向先增加后减少, 然后趋于稳定, La和O含量沿深度方向逐渐减少; 而







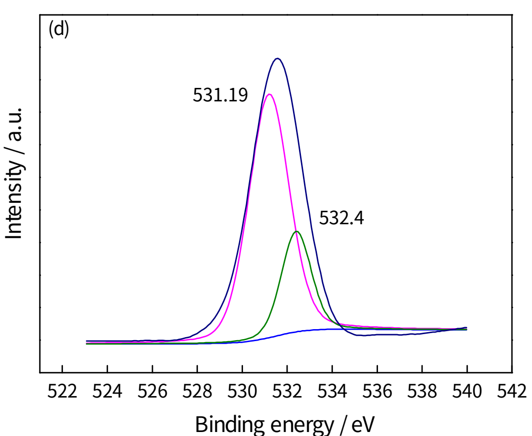


图3 Zn2p, La3d, Al2p, O1s的XPS高分辨谱图
Fig.3 High resolution XPS spectra of Zn2p (a), La3d (b), Al2p (c), O1s (d)

表面Zn含量较低, 随着深度的增加, Zn含量逐渐增加。这说明在短时间处理条件下成膜主要是$Al(OH)_3/Al_2O_3$及$La(OH)_3/La_2O_3$的沉积。

2.3 AFM分析

图5为Galfan试样经镧盐钝化液处理时间为10 s和1 min的AFM图, 从图5可以看出, 镧盐转化膜表面不平整, 呈现出一座座耸立的小山峰, 处理时间为10 s的试样表面的山峰呈现针尖状, 处理时间为1 min的试样表面的山峰宽且高耸。图中颜色的深浅代表高度差, 随着处理时间的延长, 膜层的高度起伏变大。R_a表示膜层平均粗糙度, R_q表示膜层表面粗糙度的均方根。由粗糙度数据知, 处理时间为10 s和1 min试样的R_a值分别为9.342 nm和44.481 nm, R_q分别为12.477 nm和60.935 nm。这说明随着处理时间的延长, 膜层的表面粗糙度变大, 进一步证明镧盐转化膜成膜不均匀。

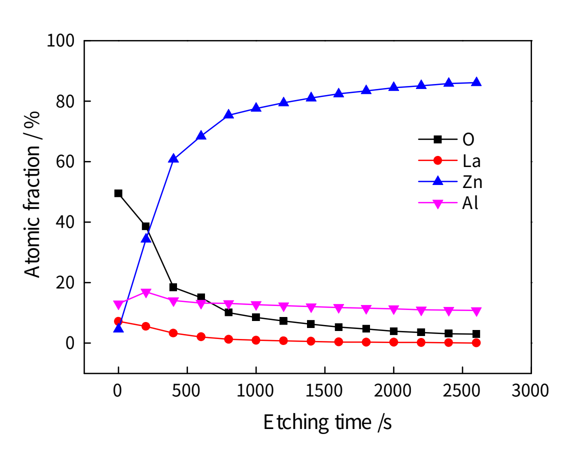
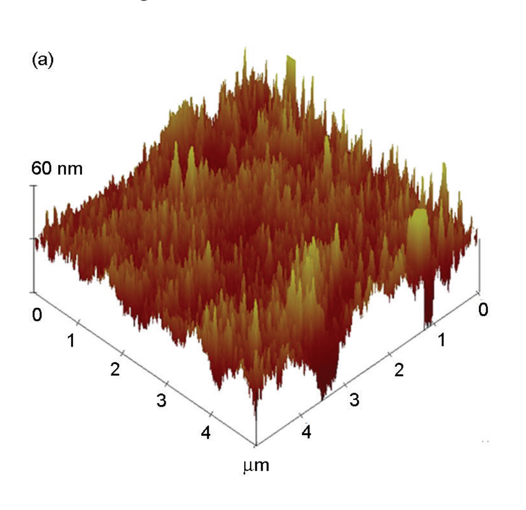


图4　处理时间为1 min得到的镧盐转化膜的XPS深度分析

Fig.4 XPS depth analysis profiles of four elements in Galfan coating with 1 min treatment



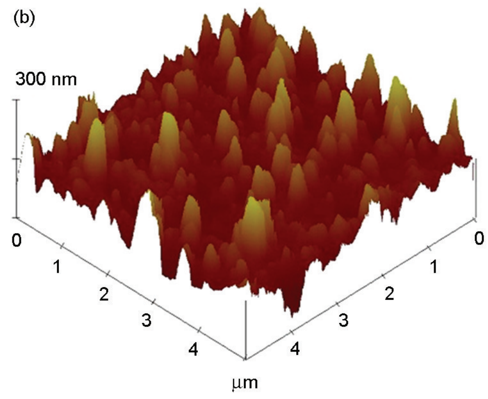


图5 Galfan镀层镧盐转化膜试样AFM图

Fig.5 AFM micrographs of Lanthanum conversion coating formed after passivation treatment for (a) 10 s; (b) 1 min

2.4 NSS分析

图6为热浸镀Galfan和不同处理时间的镧盐转化膜试样的中性盐雾测试结果。从图6可以看出, 未处理的Galfan试样经过一个周期的喷雾, 腐蚀面积已经达到80%, 而经过镧盐钝化液处理10 min的试样经3个周期的喷雾, 腐蚀面积仅为15%左右。当处理时间小于10 min时, 随着处理时间的延长, 膜层耐腐蚀性能逐渐增强, 这是因为随着处理时间的延长, 膜层的厚度增加。当处理时间超过10 min后, 膜层耐腐蚀性能随着处理时间的延长而逐渐下降, 这是因为膜层中出现的裂纹随着处理时间的延长变多变宽, 最后脱落。由此可见, 处理时间为10 min获得的镧盐转化膜耐腐蚀性能最优。

2.5 Tafel极化曲线分析

图7为热浸镀Galfan和不同处理时间的镧盐转化膜在5%NaCl溶液中的Tafel极化曲线。从图7可以看出, 与未处理的热浸镀Galfan试样相比, 经过镧盐钝化液处理的试样的极化曲线的阳极分支和阴极分支均向低电流密度的方向移动, 这表明镧盐转化膜同时抑制腐蚀反应的阳极过程和阴极过程, 从而抑制整个腐蚀反应, 提高基体的耐腐蚀性能。当处

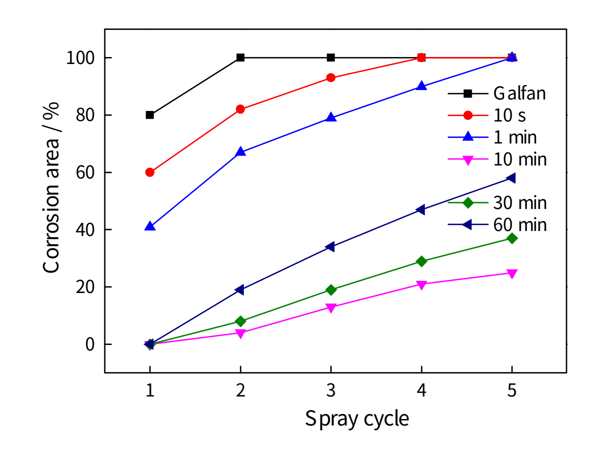


图6　Galfan与不同处理时间获得的镧盐转化膜的NSS结果

Fig.6 NSS results of Galfan coating without and with passivation treatment for different time

理时间为10 min时, 抑制腐蚀反应的阴极过程和阳极过程最显著, 说明此时试样的耐腐蚀性能最优。表2给出了图7中极化曲线经过电化学工作站自带处理软件拟合所得的相关电化学腐蚀参数。其中 E_{corr} 为自腐蚀电位, E_p 为极化电阻, I_{corr} 为腐蚀电流密度。从表2可知, 与未处理的热浸镀Galfan试样相比, 镧盐转化膜的极化电阻明显提高, 腐蚀电流显著降低, 其耐腐蚀性能大幅度提高。经镧盐钝化液处理10 min获得的镧盐转化膜试样的极化电阻(56690.0 kΩ·cm^2)相对于未处理Galfan试样(1546.3 kΩ·cm^2)提高了30多倍, 其腐蚀电流密度(0.1178 μA·cm^{-2})相对于Galfan试样(5.430 μA·cm^{-2})降低了40多倍, 这说明镧盐转化膜显著的提高了基体的耐腐蚀性能。

2.6 电化学阻抗分析

图8为Galfan和经镧盐钝化液处理不同时间的试样在5%NaCl溶液中的Nyquist图。由图8知, Galfan和经过镧盐钝化液处理的试样均具有高频容抗环和低频容抗环, 其中高频容抗弧对应着膜层的保护作用, 低频容抗环表征膜层/基底界面的电极反应[25]。当处理时间小于10 min时, 随着处理时间的延长, 高频容抗弧和低频容抗弧的半径增长, 这说明随着处理时间的延长, 膜层对基体的覆盖率增大, 膜层增厚阻碍了电荷的转移和电解质在膜层中的扩散, 从而提高了基体的耐腐蚀性能。当处理时间大于10 min时, 高频容抗环和低频容抗环的半径均随着处理时间的延长而逐渐减小。这是因为随着处理时间的继续延长, 膜层虽然继续增加, 但是膜层中出现的裂纹变多, 变宽, 膜层与基体的结合力减弱, 最后膜层脱落, 导致膜层对基体的保护作用遭到破坏。此时膜层难以有效的阻止电解质在膜层中的扩散, 其耐腐蚀性能下降。从图8中看出, 当处理时间为10 min试样的阻抗实部 Z' 最大, 耐腐蚀性能最优。

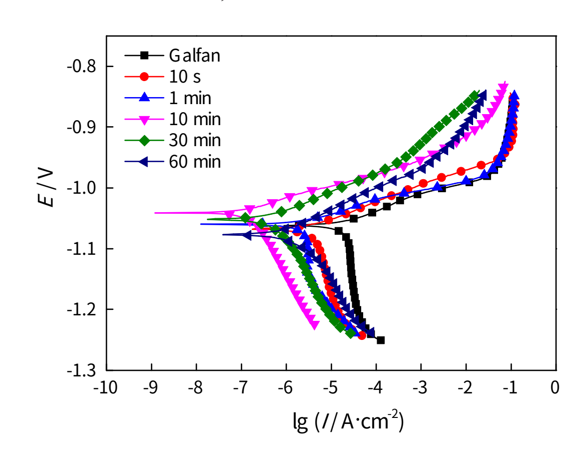


图7 Galfan和不同处理时间的镧盐转化膜在5% NaCl溶液中的极化曲线

Fig.7 Electrochemical polarization curves of Galfan coating without and with Lanthanum conversion treatment for different time in 5% NaCl solution

表2 图7极化曲线的相关电化学参数

Table 2 Electrochemical polarization parameters corresponding to Fig.7

Sample	E_{corr}/V	R_p/Ω·cm^2	I_{corr}/μA·cm^{-2}
Galfan	-1.062	1546.3	5.430
10 s	-1.068	2687.6	3.101
1 min	-1.060	3494.0	2.242
10 min	-1.041	56690.0	0.1178
30 min	-1.052	22930.2	0.3530
60 min	-1.077	9441.9	0.8021

3 讨论

将热浸镀Galfan试样浸入添加了NaF的镧盐钝化液中, 由于溶液中含有具有腐蚀性的F^-, 在酸性条件下能加快试样表层氧化铝的的溶解:

$$Al_2O_3 + F^- + H^+ \rightarrow AlF_3 + H_2O \quad (1)$$

由于试样表面存在不同活性的部分或不同金属

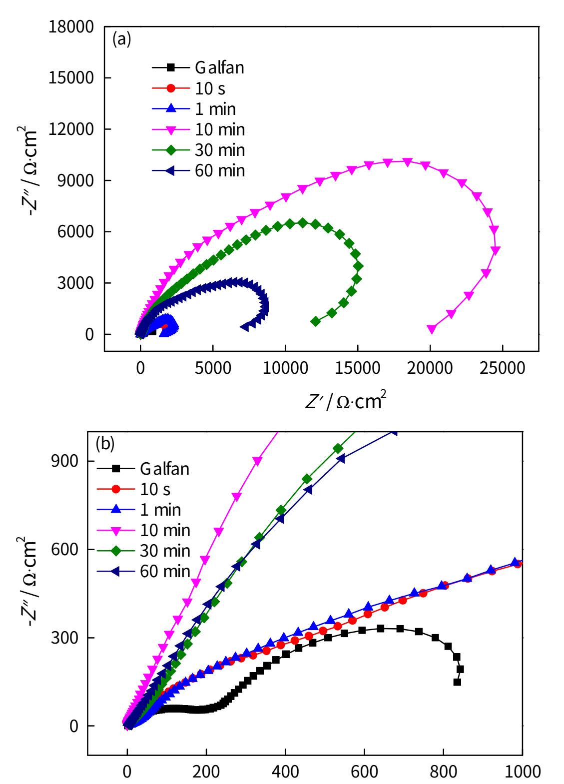


图8 Galfan和不同处理时间的镧盐转化膜在5%NaCl溶液中的电化学阻抗谱

Fig.8 EIS of Galfan coating without and with Lanthanum conversion treatment for different time in 5% NaCl solution, (a) Nyquist plots; (b) local amplification of Fig.8a

元素等原因, 构成众多的微电池反应[26]。

微阳极区域:

$$Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+} \tag{2}$$

$$Al - 3e \rightarrow Al^{3+} \tag{3}$$

微阴极区域:

在成膜过程中可以观察到, 有气泡产生并吸附于试样表面, 可以推测成膜过程中存在以下反应:

$$2H^{+} + 2e \rightarrow H_2 \tag{4}$$

由于钝化液中添加了H_2O_2, 微阴极区域还会发生以下反应:

$$H_2O_2 + 2e \rightarrow 2OH^{-} \tag{5}$$

由式(4)和式(5)知, 反应式(4)消耗了微阴区附近的H^+, 使微阴区的pH值升高。另外钝化液中的H_2O_2发生式(5)反应产生大量的OH^-, 使基体表面的OH^-浓度急剧上升, 促进微阴区附近的pH值升高, 为成膜提高碱性条件, 促进膜层的生成。

当微阴极区域的pH达到一定值时, Al^{3+}、Zn^{2+}和La^{3+}会与溶液中的OH^-发生反应生成不溶性的氢氧化物覆盖在试样的表面, 形成转化膜。

根据Al-H_2O系E-pH图, 当pH处于4.6～8.3时[27]:

$$Al^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Al(OH)_3 \tag{6}$$

根据Zn-H_2O系E-pH图, 当pH处于8.4～10.4时[28]:

$$Zn^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Zn(OH)_2 \tag{7}$$

另外, 根据La-H_2O系E-pH图, 当pH超过8.1时[29]:

$$La^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow La(OH)_3 \tag{8}$$

$Al(OH)_3$、$Zn(OH)_2$和$La(OH)_3$的溶度积分别为1.3×10^{-33}、1.2×10^{-17}、2.0×10^{-19}, 初始钝化液pH值为4左右, 所以$Al(OH)_3$最先沉积, $La(OH)_3$次之, $Zn(OH)_2$最后析出。

根据以上分析, 结合SEM/EDS、XPS分析结果知, 成膜前期以$Al(OH)_3/Al_2O_3$及$La(OH)_3/La_2O_3$沉积为主, 后期以$La(OH)_3/La_2O_3$、少量的$Zn(OH)_2/ZnO$沉积为主。

4 结　论

1. 镧盐转化膜成膜过程是不均匀的, 优先在晶界或相界等活性区域成膜。随着处理时间的延长, 膜层的厚度增加, 同时膜层上会出现裂纹, 且裂纹随着成膜时间的延长而变宽, 当处理时间超过30 min时, 膜层脱落。

2. 镧盐转化膜由La的氧化物/氢氧化物, 以及少量Al和Zn的氧化物/氢氧化物组成。在成膜过程中, 前期以$Al(OH)_3/Al_2O_3$、$La(OH)_3/La_2O_3$沉积为主, 后期以$La(OH)_3/La_2O_3$、$Zn(OH)_2/ZnO$沉积占主导。

3. 在热浸镀Galfan镀层表面制备的镧盐转化膜具备优异的耐腐蚀性能。处理时间为10 min所获得的镧盐转化膜较未经处理的热浸镀Galfan的腐蚀电流密度明显降低, 而极化电阻和电化学阻抗显著增大, 耐腐蚀性能最好。

参 考 文 献

1 D. J. Penney, J. H. Sullivan, D. A. Worsley, Investigation into the effects of metallic coating thickness on the corrosion properties of Zn-Al alloy galvanising coatings, Ecs Transactions, **49**(3), 1321 (2007)

2 A. P. Yadav, H. Katayama, K. Noda, H. Masuda, A. Nishikata, T. Tsuru, Effect of Al on the galvanic ability of Zn-Al coating under thin layer of electrolyte, Electrochimica Acta, **52**(7), 2411(2007)

3 F. Rosalbino, E. Angelini, D. Macciò, A. Saccone, S. Delfino, Application of EIS to assess the effect of rare earths small addition on the corrosion behaviour of Zn-5%Al (Galfan) alloy in neutral aerated sodium chloride solution, Electrochimica Acta, **54**(4), 1204 (2009)

4 LU Jintang, JIANG Aihua, CHE Chunshan, KONG Gang, Progress in research of hot-dipped Zn-Al alloying coating, Materials Protection, **41**(7), 47(2008)
(卢锦堂, 江爱华, 车淳山, 孔　纲, 热浸Zn-Al合金镀层的研究进展, 材料保护, **41**(7), 47(2008))

5 S. Feliu, V. Barranco, XPS study of the surface chemistry of conventional hot-dip galvanised pure Zn, galvanneal and Zn-Al alloy coatings on steel, Acta Materialia, **51**(18), 5413(2003)

6 J. C. Zocoola, H. E. Townsend, A. R. Borzillo, J. B. Horton, Atmospheric corrosion behavior of aluminum-zinc alloy-coated steel, Astm Special Technical Publication, **646**, 165(1978)

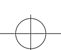
7 ZHANG Changqiao, ZHU Chengfu, YU Ping, MOU Shanliang, SUN Ying, The microstructure of Zn-5% Al hot dip coating and study on its corrosion resistant mechanism, Journal of Materials Engineering, **4**, 24(2002)
(张长桥, 主沉浮, 于　萍, 牟善良, 孙　瑛, Zn-5%Al合金热浸镀层微结构及其防腐机理研究, 材料工程, **4**, 24(2002))

8 XU Qiaoyu, WANG Haixia, JIANG Rui, Formation and corrosion resistance of titanium containing conversion film on hot-dip Galvanized steel, Chinese Journal of Materials Research, **28**(7), 521 (2014)
(许乔瑜, 王海霞, 姜　瑞, 热浸镀锌层钛盐转化膜的制备和耐蚀性能, 材料研究学报, **28**(7), 521(2014))

9 YANG Lihui, LI Junqing, YU Xiang, ZHANG Milin, Molybdate conversion coatings on AZ31 magnesium alloy, The Chinese Journal of Nonferrous Metals, **18**(7), 1211(2008)
(杨黎晖, 李峻青, 于　湘, 张密林, AZ31镁合金钼酸盐转化膜, 中国有色金属学报, **18**(7), 1211(2008))

10 L. Jiang, M. Wolpers, P. Volovitch, K. Ogle, An atomic emission spectroelectrochemical study of passive film formation and dissolution on galvanized steel treated with silicate conversion coatings, Surface & Coatings Technology, **206**(13), 3151(2012)

11 KONG Gang, ZHANG Shuanghong, SUN Ziwen, CHE Chunshan, LU Jintang, Effect of size of silica powder on preparation of silicate conversion coatings on Galvanized steel, Chinese Journal of



Materials Research, **28**(6), 462(2014)
(孔 纲, 张双红, 孙子文, 车淳山, 卢锦堂, 二氧化硅粉体粒度对硅酸盐转化膜制备的影响, 材料研究学报, **28**(6), 462(2014))

12 G. Rossana, M. L. Abel, M. A. Baker, B. Dunn, J. F. Watts, The adsorption of an epoxy acrylate resin on aluminum alloy conversion coatings, International Journal of Adhesion and Adhesives, **31**(7), 687(2011)

13 ZHENG Runfeng, LIANG Haocheng, SHAO Lin, Study of composition and corrosion protection afforded by phytic acid conversion coatings applied to AZ91 magnesium alloy, Journal of Dalian University of Technology, **46**(1), 16(2006)
(郑润芬, 梁浩成, 邵 林, AZ91D镁合金植酸转化膜组成与耐腐蚀性能研究, 大连理工大学学报, **46**(1), 16(2006))

14 LU Jintang, ZHANG Shuanghong, KONG Gong, CHE Chunshan, Composition and Corrosion resistance of molybdate/silane composite films on Galvanized steel, Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition., **37**(12), 12(2009)
(卢锦堂, 张双红, 孔 纲, 车淳山, 镀锌钢上钼酸盐/硅烷复合膜的组成与耐蚀性, 华南理工大学学报: 自然科学版, **37**(12), 12(2009))

15 M. F. Montemor, W. Trabelsi, M. Zheludevich, M. G. S. Ferreira, Modification of bis-silane solutions with rare-earth cations for improved corrosion protection of galvanized steel substrates, Progress in Organic Coatings, **57**(1), 67(2006)

16 S. H. Zhang, G. Kong, J. T. Lu, C. S. Che, L. Y. Liu, Growth behavior of lanthanum conversion coating on hot-dip galvanized steel, Surface & Coatings Technology, **259**, 654(2014)

17 KONG Gang, WU Shuang, LIN Dexin, WANG Xia, LI Hanchang, LU Jintang, Growth mechanism of cerium salt conversion coating modified with citric acid on galvanized steel, The Chinese Journal of Nonferrous Metals, **22**(5), 1390(2012)
(孔 纲, 吴 双, 林德鑫, 王 霞, 黎汉昌, 卢锦堂, 热镀锌层柠檬酸改进型铈盐转化膜的生长机理, 中国有色金属学报, **22**(5), 1390(2012))

18 M. Olivier, A. Lanzutti, C. Motte, L. Fedrizzi, Influence of oxidizing ability of the medium on the growth of lanthanide layers on galvanized steel, Corrosion Science, **52**(4), 1428(2010)

19 A. Conde, M. A. Arenas, A. D. Frutos, J. Damborenea, Effective corrosion protection of 8090 alloy by cerium conversion coatings, Electrochimica Acta, **53**(26), 7760(2008)

20 GU Baoshan, GONG Li, YANG Peiyan, Study on performance and corrosion resistance mechanism of rare metal conversion coating on Al alloy surface, Rare Metal And Engineering, **43**(2), 429(2014)
(顾宝珊, 宫 丽, 杨培燕, 铝合金表面稀土转化膜性能与耐蚀机理研究, 稀有金属材料与工程, **43**(2), 429(2014))

21 V. I. Nefedov, M. N. Firsov, I. S. Shaplygin, Electronic structures of $MRhO_2$, MRh_2O_4, $RhMO_4$ and Rh_2MO_6 on the basis of X-ray spectroscopy and ESCA data, Journal of Electron Spectroscopy & Related Phenomena, **26**(1), 65(1982)

22 L. Yang, J. Li, X. Yu, M. L. Zhang, X. M. Huang, Lanthanum-based conversion coating on Mg–8Li alloy, Applied Surface Science, **255**(5), 2338(2008)

23 C. Yang, H. Fan, S. Qiu, Y. X. Xi, Y. F. Fu, Microstructure and dielectric properties of La_2O_3 films prepared by ion beam assistant electron-beam evaporation, Journal of Non-Crystalline Solids, **355**(1), 33(2009)

24 F. Rueda, J. Mendialdua, A. Rodriguez, R. Casanovo, Y. Barbaux, Gengembre, L, Jalowiecki. Characterization of Venezuelan Laterites By X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Journal of Electron Spectroscopy & Related Phenomena, **82**, 135(1996)

25 M. Machkova, E. A. Matter, S. Kozhukharov, V. Kozhukharov, Effect of the anionic part of various Ce(III) salts on the corrosion inhibition efficiency of AA2024 aluminium alloy, Corrosion Science, **69**(6), 396(2013)

26 S. C. Tjong, H. W. Huo, Corrosion protection of in situ Al-based composite by cerium conversion treatment, Journal of Materials Engineering & Performance, **18**(1), 88(2009)

27 YANG Zhenhai, XU Ning, QIU Zhuxian, Measurement of aluminium corrosion potential-pH and the polarization curve, Journal of Northeastern University(Natural Science), **21**(4), 401(2000)
(杨振海, 徐 宁, 邱竹贤, 铝的电位-pH图及铝腐蚀曲线的测定, 东北大学学报: 自然科学版, **21**(4), 401(2000))

28 ZHANG Jianghong, ZHANG Yingjie, YAN Yuxing, Investigation on the mechanism of forming rare earth conversion coating on zinc plating, Chinese Rare Earths, **31**(1), 69(2010)
(章江洪, 张英杰, 闫宇星, 锌镀层表面稀土转化膜成膜机理分析, 稀土, **31**(1), 69(2010))

29 WANG Bing, LIU Qingyou, WANG Xiangdong, JIA Shujun, LU Ji, DONG Han, Inhibitive mechanism of Ce-ion and La-ion for carbon steel in NaCl solution, Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, **27**(3), 151(2007)
(汪 兵, 刘清友, 王向东, 贾书君, 卢 吉, 董 瀚, 稀土Ce和La对碳钢在NaCl溶液中的缓蚀机理, 中国腐蚀与防护学报, **27**(3), 151(2007))

